

Reference &

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191302

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C01B 3/00
// D01F 9/127

(21)Application number : 10-372382

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.12.1998

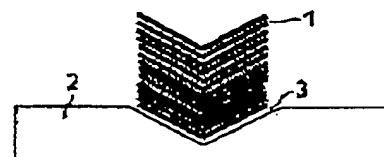
(72)Inventor : MARUYAMA MIHO
ITSUDO YASUHIRO
UENO FUMIO
TATEISHI HIROSHI
SHUDO NAOKI
YASUDA KAZUHIRO

(54) HYDROGEN OCCLUSION BODY AND PRODUCTION OF HYDROGEN OCCLUSION BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance an assembly characteristic and to facilitate production while maintaining hydrogen occludability by forming carbon fibers having the hydrogen occludability directly on a metallic substrate surface.

SOLUTION: The carbon fibers having the hydrogen occludability are $\leq 1 \mu\text{m}$ in the diameter of the fiber and has good crystallinity of $\leq 5 \text{ wt.}\%$ in amorphous phase, exhibiting the form that graphenes line up in parallel or perpendicularly regularly. The hydrogen occlusion body is produced by three stages. The crystal bearings of the metallic substrate surface are unified (a first stage). The metallic substrate is subjected to any of cold rolling, a combination of cold rolling and heat treatment and hot rolling, by which the texture is formed. A recessed part 3 is formed on the metallic substrate 2 surface (a second stage). The metallic substrate 2 surface is etched to form micropits in such a manner that the crystal faces in the bearings where the carbon fibers grow preferentially are the surfaces of the pits. Gaseous raw material is supplied to the substrate 2 and the carbon fibers 1 having the hydrogen occludability are grown in a vapor phase in the recessed part 3 (a third stage). The graphenes line up regularly in parallel in the carbon fibers 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191302

(P2000-191302A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F 1	テロート (参考)
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	A 4 G 0 4 0
// D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平10-372382	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成10年12月28日 (1998. 12. 28)	(72) 発明者	丸山 美保 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	五戸 康広 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(74) 代理人	100081732 弁理士 大胡 典夫 (外1名)

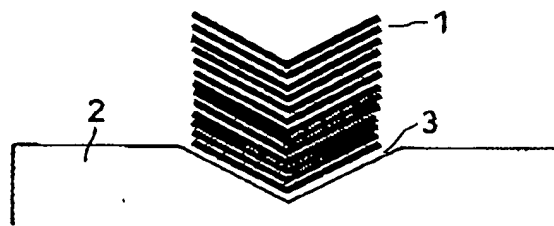
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵体及び水素吸蔵体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水素吸蔵能を維持しつつアセンブリ性が高く、また容易に製造できる水素吸蔵体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は金属基板と、金属基板表面に直接形成された複数の炭素繊維を備えることを特徴とする水素吸蔵体である。



(2)

特開2000-191302

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基板と、金属基板表面に直接形成された水素吸蔵能を有する炭素繊維を備えることを特徴とする水素吸蔵体。

【請求項2】 金属基板表面の結晶の方位を揃える工程と、金属基板表面に凹部を形成する工程と、原料ガスを基板に供給し凹部に水素吸蔵能を有する炭素繊維を気相成長させる工程とを備えることを特徴とする水素吸蔵体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水素吸蔵能を有する炭素繊維を備えた水素吸蔵体及び水素吸蔵体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Rodriguez等によって発表されたGNF（グラファイト・ナノファイバー）は、従来の水素吸蔵合金と比較して極めて高い水素吸収能・放出能を有するため（J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 4253.）、容器に封入し水素貯蔵容器としての用途や、CO₂やトリクレンを吸着する活性炭、また水素を吸蔵させた状態で燃料などの用途が期待できる。

【0003】 GNFはナノメートルオーダーの金属触媒粒子にC₂H₄などの原料ガスを供給することにより、触媒粒子と同等寸法のナノメートルオーダーの直径を有する繊維として合成される。しかし合成されたGNFは非常に微細なためアセンブリ性が悪く、容器に容易には封入できず、使用中にも容易に容器より排出されるなどの問題があった。またナノメートルオーダーの金属触媒粒子も高価であり、GNFが高価になってしまうという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高い水素吸蔵能を維持しつつアセンブリ性が高く、また容易に製造できる水素吸蔵体を提供することを目的とする。

【0005】 また本発明は、高価な金属触媒粒子を使用せず、また容易な方法で水素吸蔵能を維持しつつアセンブリ性の高い水素吸蔵体を製造することのできる水素吸蔵体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属基板と、金属基板表面に直接形成された水素吸蔵能を有する炭素繊維を備えることを特徴とする水素吸蔵体である。

【0007】 また、本発明は金属基板表面の結晶の方位を揃える工程と、金属基板表面に凹部を形成する工程と、原料ガスを基板に供給し凹部に水素吸蔵能を有する炭素繊維を気相成長させる工程とを備えることを特徴とする水素吸蔵体の製造方法である。

【0008】 すなわち、本発明の水素吸蔵体は、担持させる金属基板に直接水素吸蔵能を有する炭素繊維を形成

2

することにより、水素吸蔵能を維持しつつアセンブリ性が高く、かつ容易に製造することができる。

【0009】 また、本発明の水素吸蔵体の製造方法によれば、炭素繊維形成時に高価な金属触媒粒子を使用せず、容易な方法で水素吸蔵能を維持しつつアセンブリ性の高い水素吸蔵体を製造することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において水素吸蔵能を有する炭素繊維は繊維の直径が1 μm以下であり、非晶質相が5 wt%以下と結晶性が良く、グラフェンが平行または垂直に規則的に並ぶ形態を示す。

【0011】 基板とは、金属を圧延し薄膜化した箔でもよく、金属繊維を編み込んだシートでもよい。実用的なアセンブリ性を有するためには、箔あるいはシートの表面積が25mm²以上である必要がある。

【0012】 効率よく水素を吸蔵する、直径が1 μm以下の炭素繊維を作成するためには、この基板に、GNF成長面となる0.3nm²～1μm²の窪み、すなわちピットを形成する必要がある。

【0013】 以下本発明の水素吸蔵体の製造方法について説明する。

<第1工程> まず、金属基板表面の結晶の方位を揃える工程を行う。金属基板はGNFを作成するための触媒として作用すると共に担持体としての役割も担う。よってPd, Pt, Ni, La, Mg, Cu, Fe, Cu-Ni, Fe-Cu等の金属材料からなることが好ましい。

金属基板は炭素結晶が同じ速度で成長し、炭素繊維が形成されるように、少なくとも基板表面の結晶の結晶方位を揃える必要がある。特に望ましくは、その結晶方位は後述する第2工程のエッチングで炭素繊維が優先的に成長する方位たとえば、Feであれば{111}の結晶面が露出するように揃っていることが望ましい。

金属基板表面の結晶の方位を揃えるには、金属基板を①冷間圧延、②冷間圧延と熱処理の組み合わせ、③熱間圧延、のいずれかで加工し集合組織を形成する。さらに④引き抜きや⑤押し出し加工により、金属基板の形状を板状、棒状、あるいは繊維状などの任意の形状としてもよい。

【0014】 後述する第3工程において炭素繊維形成のためのガスが供給される際に効率よく金属基板全体に供給されるように、金属基板の形状が板状ならばメッシュ状に打ち抜き加工をしてもよいし、繊維状ならばメッシュ状に編み込んでよい。

<第2工程> 次に第2工程において、金属基板表面に凹部を形成する工程を行う。金属基板表面に凹部を形成するには、金属基板表面をエッチングし、炭素繊維が優先的に成長する方位の結晶面がピットの表面となるように微細なピットを形成する。ピットの1つの平面の面積は炭素繊維が効率よく水素を吸蔵するように0.3nm²～1μm²

50

(3)

特開2000-191302

3

とする。好ましくは $0.3\text{mm}^2 \sim 0.2\mu\text{m}^2$ である。

＜第3工程＞次に第3工程において、原料ガスを金属基板に供給し凹部に炭素繊維気相成長させる工程を行う。

【0015】上記の如く凹部を形成した金属基板を反応容器に導入し、 $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ に基板を加熱しながら、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ などの炭素繊維の原料ガスを基板に供給する。原料ガスは基板に到達した後基板上で解離し、基板中を拡散し、凹部より黒鉛のC面の端った炭素繊維が形成される。凹部を設けた金属基板上に炭素繊維が形成された本発明に係る水素吸蔵体の模式図を図1に示す。金属基板1表面に形成された凹部2上に炭素繊維3が形成されている。炭素繊維3はグラフェンが平行に規則的に並ぶ構造である。原料ガスは平板の背面のみから供給してもよく、凹部を形成した表面から供給しても良い。金属基板の結晶方位を炭素繊維の形成に有利な結晶方位に配向することが出来なかったり、炭素繊維の形成に不利な結晶方位に配向してしまう場合には、凹部以外からの炭素繊維の成長を抑制する目的で凹部以外の部分にコーティング層を形成する。凹部以外の部分にコーティング層を形成した金属基板上に炭素繊維が形成された本発明に係る水素吸蔵体の模式図を図2に示す。金属基板1表面に凹部2が設けられ、さらに金属基板1の凹部以外部分にコーティング層4が形成され形成されている。炭素繊維3は凹部に形成されている。コーティング層はC拡散速度が基板金属よりも低い金属や酸化物などのセラミックス等で形成する。

【0016】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

（実施例1）炭素繊維を成長させる金属基板として、Fe平板を厚さ 0.5mm まで冷間圧延したのち $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の箔を切り出した。ついでこの基板の表面にエタノール+硝酸の腐食液を用いて凹部を形成した。凹部の表面の結晶方位は $\{111\}$ にそろっており、面積は約 30mm^2 であった。この基板をCVD装置の反応容器に導入し、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ を 600°C でフローし、金属基板の凹部上に炭素繊維を作成した。炭素繊維を形成した基板を反応容器から取り出しても炭素繊維は基板から剥離することなく、アセンブリ性のよい状態であることが確認された。また、水素吸蔵能も確認できた。

（実施例2）炭素繊維を成長させる金属基板としてNi平板を厚さ 0.3mm まで冷間圧延したのち、 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の箔を切り出した。ついでこの金属基板の表面に蒸留水+エタノール+塩酸+硫酸銅の腐食液を用いてエッチングし凹部を形成した。凹部の表面は $\{100\}$ にそろっている。面積は約 10mm^2 であった。この基板をCVD装置の反応容器に

4

導入し、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ を 600°C でフローし、基板上に炭素繊維を作成した。炭素繊維を形成した基板を反応容器から取り出しても炭素繊維は基板から剥離することなく、アセンブリ性のよい状態であることが確認された。また、水素吸蔵能も確認できた。

（実施例3）Ni5wt%-Cu線を引き抜き加工により直径 0.5mm の細線とした。この細線に蒸留水+塩酸の腐食液を用いてエッチピットを形成させた。ついでこの細線を組み込みCu繊維のシートを作成した。このシートをCVD装置の反応容器に導入し、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ を 600°C でフローし、シートにしたこのCu細線の表面にGNFを作成した。GNFを形成した基板を反応容器から取り出してもGNFは基板から剥離することなく、アセンブリ性のよい状態であることが確認された。また、水素吸蔵能も確認できた。

（実施例4）炭素繊維を成長させる金属基板としてNi30wt%-Cu平板を厚さ 0.1mm まで冷間圧延したのち、 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ の箔を切り出した。この基板に蒸留水+塩酸の腐食液を用いてエッチピットを形成させた。ついでこの基板表面に有機膜を形成し、膜が乾燥した後、表面研磨を行なった。この工程により、エッチピット部分には有機膜が残留し、ピット以外には有機膜が存在しない状態となった。更にこの基板表面にスミセラムを塗布した。スミセラムを硬化させた後、有機溶剤に基板を入れ、超音波洗浄を行なった。この工程により、エッチピットは基板であるNi30wt%-Cuが剥き出しとなり、ピット以外にはスミセラムが表面を覆う形態となった。この基板をCVD装置の反応容器に導入し、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ を 500°C でフローし、基板の表面にGNFを作成した。GNFを形成した基板を反応容器から取り出してもGNFは基板から剥離することなく、アセンブリ性のよい状態であることが確認された。

【0017】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵体によれば、水素吸蔵能を維持しつつアセンブリ性が高く、また容易に製造できる水素吸蔵体を提供することができる。

【0018】また本発明の水素吸蔵体の製造方法によれば、高価な金属触媒粒子を使用せず、また容易な方法で水素吸蔵能を維持しつつかつアセンブリ性の高い水素吸蔵体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素吸蔵体の模式図。

【図2】本発明に係る水素吸蔵体の模式図。

【符号の説明】

1…炭素繊維

2…金属基板

3…凹部

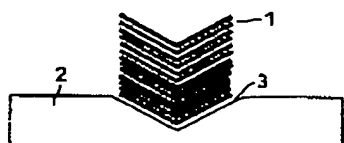
4…表面コーティング層

40

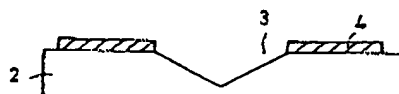
(4)

特開2000-191302

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 文雄
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内
 (72)発明者 立石 清史
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 首藤 直樹
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内
 (72)発明者 安田 一浩
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 4G040 A433 AA34 AA42
 4L037 CS03 CS04 FA03 FA05 PA01
 PA03 PA05 PA06 PA10 PA12
 UA20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.